

19日本国特許方

①特許出願公開

公開特許公報

昭53-2403

①Int. Cl ² / _r C 07 B 29/00 C 07 C 41/00	識別記号	發日本分類 16 A 3	庁内整理番号 7430—43	❸公開	昭和53年([1978] 1月11日
C 07 C 67/00 C 07 C 85/00		16 A 4 16 A 6 16 C 64	6374—43 6664—43 7330—43	発明の 審査請		
C 07 C 102/00						(全 2 頁)

匈プロトン酸の捕捉方法

東京都杉並区南荻窪1丁目15番 18号

②特 願 昭51-76512

⑦発 明 者 小林進

②出 願 昭51(1976)6月30日(特許法第30条第1項適用 1976年1月5日 発行 Chemistry Letters 1976巻第1号に発

東京都目黒区平町2丁目1番7

⑫発 明 者 向山光昭

表)

⑩出 願 人 東京化成工業株式会社 東京都北区豊島6丁目15番9号

砂代 理 人 弁理士 青井貞吉

明 細 雹

1. 発明の名称

ブロトン酸の捕捉方法

2. 特許請求の範囲

カルボン酸、アルコール、アミン、アルキルハライド類を原料として、プロトン酸を脱離する 縮合反応によりエステル、酸アミド、ラクトン、 エーテル、アミンなどを製造する際、副生するプ ロトン酸を一般式

(式中、 R¹、 R²、 R³、 R⁴、 R⁵は同一または異つた アルキル高、アルケニル基、シクロヘキシル基、 アリール苺、アラルキル基(またはこれらのハロ ゲン置換体も含む)、または水素原子を示し、R² と R³または R⁴と R⁵は共有する炭素原子と共にシク ロアルキル環、アリール環またはさらに他の元素 を介して複素環を形成することができる。〕で表わされる中性ないし微弱塩基性の化合物を用いて 構捉することを特徴とするプロトン酸の補促方法。 3. 発明の詳細な説明

この発明は、例えば塩基あるいは報に対して 鋭敏な官能基を有するカルボン酸、アルコール、 アミン、アルキルハライド類を原料としてエスス ル、酸アミド、ラクトン、エーテル、アミンなど を製造する際、副生するプロトン酸などの無機及 び有機の酸を、その反応系で完全に捕え、低とん ど難溶性の結晶として沈殿させ生成物を好収量で 得ることを目的としたプロトン酸の捕捉方法に関 するものである。

従来、前述のような脱塩縮合において生成する 酸を捕捉する方法として、トリーnープチルアミンのような第三級アミンを用いる方法、およびオキンラン化合物やシヒドロビランなどの中性の酸 捕捉剤を用いる方法などが知られている。しかし 第三級アミンを用いる方法は反応系が塩基性になるため、塩基に対し鋭敏な官能基をもつカルポン

特朗 图53-2403(2)

破、アルコール、アルキルハライドのような化合物に応用することは困難である。また中性の捕捉剤を用いた場合では酸の捕捉が完全に行なえないのが欠点とされており、その効率的な捕捉が可能な方法の解決が要請されてきた。

本発明者は、これらの酸の効率的な補捉について種々の可能性を探究した結果、下記のような中性ないし数弱塩基性化合物を用いることにより効率的に酸の補促ができるとともに、全合成工程を同とんと中性の緩和な条件のもとで疑敏な官能を開てきまるには、なるいは、なるいなが、なるいは、なるのでは、なるのでは、なるのであるのである。しかも使用した酸補促剤の回収、再使用も可能である。

その発明の特徴とするところは、一般式〔式中、it¹、 R²、 R³、 R⁴、 R³は同一または異つたアルキル基、アルケニル基、ンクロヘキシル基、アリール基、アラルキル基(またはこれらのハロダン置換

体も含む)、または水素原子を示し、R²とR³を允は R⁶とR⁵は共有する炭素原子と共にンクロアルキル環、アリール環またはさらに他の元素を介して 複素環を形成することができる)で表わされる中 性ないし酸弱塩基性化合物を用いたことである。

次にその実施例を示すと下記の通りである。なお、この実施例は、エステル、酸アミドを緩和な条件で効率よく合成する方法として知られている ピリジニウム塩を用いてカルボン酸とアルコール あるいはアミンを原料とした場合を示すものである。

実施例 1,

1 ーメチルー 2 ークロルビリジ=ウムアイオダ 1 ド (3 0 8 号、 1 2 m mol) と 3 、 4 ージヒド ロー 2 H ービリド [i 、 2 ー a] ビリミジンー 2 ーオン (]) (3 5 5 号、 2 4 m mol) の塩化メ

デレン溶液へ、フェニル酢酸(137号、10mmol)とペンジルアルコール(109号、10mmol)の等モル塩化メチレン溶液(10 ml)を室温において滴下する。滴下後さらに室温にて3時間反応させて、反応液から3、4一ジヒドロー2 Hーピリド〔1、2ーa〕ピリミジンー2ーオン
〔Ⅰ〕のヨウ化水素酸塩、塩化水素酸塩を濃カーン・ルクロマトを行つた結果、目的のフェニル酢酸ペンジル220号(収率96号)を得た。

同様にしてフェニル酢酸とシンナミルアルコールあるいはクロチルアルコールから、フェニル酢酸のそれぞれのエステルが 9 7 %、 9 4 %の収率で得られた。

実施例 2.

1 - メチルー 2 - フルオロビリジウムトシレート(300 m、106 m mol) へ、フェニル酢酸(136 m、10 m mol)とトリーロープチルアミン(185 m、10 m mol)の塩化メチレン溶液(6 ml)を0℃において加え、1時間反応させ、

以上、本発明方法によれば中性ないし微塩基性酸捕捉剤を用いることによつて、縮合反応において副生する酸を効率良く捕捉することができるので全行程にわたつて中性に近い条件下で目的の縮合生成物を収率よく生成させることができる。しかも前記捕捉剤は回収再使用も可能であることが特徴である。